



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01M		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/52159
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Oktober 1999 (14.10.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/01056		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 1. April 1999 (01.04.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 15 209.4 4. April 1998 (04.04.98) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, D-52425 Jülich (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEISSNER, Dieter [DE/DE]; Wendelinusstrasse 85, D-52428 Jülich (DE). MEUSINGER, Josefin [DE/DE]; In den Sternenäckern 2, D-65474 Bischofsheim (DE). HIESGEN, Renate [DE/DE]; Regina-Ullmann-Strasse 52, D-81927 München (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Personal und Recht – Patente (PR-PT), D-52425 Jülich (DE).			

(54) Title: PRODUCTION OF A FUEL CELL WITH PLASMA PROCESSING

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG EINER BRENNSTOFFZELLE MIT PLASMABEHANDLUNG

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing a PEM fuel cell, whereby an electrolyte membrane undergoes plasma processing and electrodes are placed on both sides of said membrane. Preferably, the plasma is produced from gases containing silicon or carbon. Plasma processing results in enhanced performance characteristics for said fuel cell. Fuel cells produced according to the inventive method can be used for internal reforming purposes.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer PEM-Brennstoffzelle, bei der die Elektrolytmembran einer Plasmabehandlung unterzogen wird und auf die Elektrolytmembran beidseitig Elektroden aufgebracht werden. Das Plasma wird vorzugsweise aus silizium- oder kohlenstoffhaltigen Gasen erzeugt. Die Plasmabehandlung bewirkt gesteigerte Leistungen der Brennstoffzelle. Verfahrensgemäß hergestellte PEM-Brennstoffzellen eignen sich zur Durchführung einer internen Reformierung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänen		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

Herstellung einer Brennstoffzelle mit Plasmabehandlung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Brennstoffzelle sowie eine Verwendung der hergestellten Brennstoffzelle.

Eine Brennstoffzelle weist eine Kathode, einen Elektrolyten sowie eine Anode auf. Der Kathode wird ein Oxidationsmittel, z. B. Luft und der Anode wird ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff zugeführt.

5 Verschiedene Brennstoffzellentypen sind bekannt, so beispielsweise die PEM-Brennstoffzelle aus der Druckschrift DE 195 31 852 C1. Als Elektrolytschicht wird 10 eine Polymer-Elektrolytmembran (PEM) z. B. bestehend aus Nafion® vorgesehen.

15 Die Betriebstemperatur einer PEM-Brennstoffzelle liegt bei ca. 80° C. An der Anode einer PEM-Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Brennstoffs mittels eines Katalysators Protonen. Die Protonen passieren den Elektrolyten und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem vom Oxidationsmittel stammenden Sauerstoff zu Wasser. Elektronen werden dabei freigesetzt und elektrische Energie erzeugt.

20 Als Brennstoff kann unter anderem Methan oder Methanol vorgesehen werden. Die genannten Brennstoffe werden durch Reformierung oder Oxidation u. a. in Wasserstoff oder wasserstoffreiches Gas umgewandelt.

25 Als katalytisch aktive Partikel werden zum Beispiel Platinmetalle wie Platin oder Ruthenium vorgesehen.

Nachteilhaft passieren neben dem Wasserstoff teilweise auch der alkoholische Brennstoff und weitere Produkte die Elektrolytmembran. Leistungsverluste zum Beispiel infolge von Katalysatorvergiftungen sind die Folge.

5 Zur Vermeidung derartiger Leistungsverluste wird gemäß der deutschen Patentanmeldung mit dem amtlichen Aktenzeichen DE 197 34 634.0-45 vorgeschlagen, eine Sperrsicht zwischen dem in die Brennstoffzelle eingeleiteten Brennstoff und der Elektrolytmembran vorzusehen.

10 Die Sperrsicht ist durchlässig für atomaren oder molekularen Wasserstoff und im wesentlichen undurchlässig für alkoholische Brennstoffe wie Methanol.

15 Die Sperrsicht besteht z. B. aus einem elektronisch leitfähigen Hydridbildner und zwar insbesondere aus einem metallischen Hydridbildner. Palladium oder Palladium-Silberlegierungen stellen geeignete metallische Hydridbildner dar, um zu einer Sperrsicht zu gelangen.

Eine Palladium-Silberschicht dient ferner der Katalyse der ablaufenden Reaktionen in einer Brennstoffzelle.

20 Problematisch ist die Aufbringung einer Sperrsicht auf die Elektrolytmembran. Die üblicherweise hierfür eingesetzten Sputterverfahren führen regelmäßig zu einer unzureichenden Bedeckung der Elektrolytmembran mit dem Sperrsichtmaterial.

25

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung einer leistungsfähigen Brennstoffzelle sowie eine vorteilhafte Verwendung der hergestellten Brennstoffzelle.

30

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Hauptanspruchs sowie durch eine Verwen-

dung mit den Merkmalen des Nebenanspruchs. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Verfahrensgemäß wird eine Polymerelektrolytmembran einer Plasmabehandlung unterzogen. Hierunter ist zu verstehen, daß die Polymerelektrolytmembran in ein Plasma für wenigstens mehrere Sekunden gebracht wird.

Eine Plasmabehandlung bewirkt, daß die Durchlässigkeit für organische Verbindungen durch die Polymerelektrolytmembran verringert wird. Im verminderen Umfang können dadurch Alkohole vom Anodenraum der Brennstoffzelle durch die Polymerelektrolytmembran hindurch zum Kathodenraum gelangen. Die Verminderung der unerwünschten Durchtritte von Alkoholen führt zu einer Leistungssteigerung der Brennstoffzelle.

Nach der Plasmabehandlung werden in bekannter Weise Elektroden beidseitig auf die Polymerelektrolytmembran aufgebracht.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird die Plasmabehandlung mit silizium- oder kohlenstoffhaltigen Gasen durchgeführt. Beispiele für die Gase sind Silane, Acetylen, Benzol, Toluol oder Ethan. Aus diesen Gasen wird z. B. durch Anlegen eines entsprechend starken elektrischen Wechselfeldes ein Plasma erzeugt. Für einige Sekunden oder einige Minuten wird die Polymerelektrolytmembran in das Plasma hineingebracht. Anschließend liegt eine Polymerelektrolytmembran vor, die die gewünschte verringerte Durchlässigkeit für organische Verbindungen, insbesondere für Alkohole aufweist.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens werden dem Plasma metallorganische Verbindungen zugegeben. Es entstehen dann im Plasma Metallionen. Die Metallionen werden an der Oberfläche der Membran abge-

schieden. Die Metallionen sind dabei so gewählt, daß sie die gewünschten katalytischen Eigenschaften aufweisen. So wird zusammen mit der Plasmabehandlung die Polymerelektrolytmembran mit katalytisch aktiven Partikeln in einem Verfahrensschritt belegt.

5 In einer alternativen Ausführungsform wird eine Elektrode der Plasmakammer aus katalytisch aktivem Material während der Plasmabehandlung eingesetzt und dabei gesputtert. Metallionen lösen sich dann aus der Elektrode heraus und scheiden sich an der Polymerelektrolytmembran als Metall ab. So wird zusammen mit der Plasmabehandlung die Polymerelektrolytmembran mit katalytisch aktiven Partikeln in einem Verfahrensschritt belegt.

10 In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der beiden vorgenannten Ausführungsformen wird die in das Plasma eingespeiste Leistung so gesteuert, daß sich die Metallionen so abscheiden, daß auf der Polymerelektrolytmembran Metallcluster entstehen. Es hat sich herausgestellt, daß eine Abscheidung, die zur Bildung von Metallclustern führt, die katalytische Aktivität zu steigern vermag. Entscheidend hierbei ist, daß die zusammenhängende Oberfläche des katalytisch aktiven Metalls einen Schwellwert überschreitet. Bis zum Erreichen dieses Schwellwertes wird die katalytische Aktivität Material vergleichsweise stark durch Kohlenmonoxid beeinträchtigt. Die Beeinträchtigung durch Kohlenmonoxid wird durch Überschreiten des Schwellwertes minimiert. Diese Wirkung bei Überschreiten eines Schwellwertes wird in der deutschen Patentanmeldung mit dem amtlichen 20 Aktenzeichen 197 10 819.9-45 beschrieben.

25

30 In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung werden die Polymerelektrolytmembranen in Verbindung mit den Metallclustern vorzugsweise in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle eingesetzt. Die gestei-

gesteigerte katalytische Aktivität durch das Vorsehen der katalytisch aktiven Cluster ermöglicht eine interne Reformierung, die der elektrochemischen Reaktion vorgesetzt ist. Die gesteigerte Aktivität ermöglicht nämlich eine Absenkung der Temperatur, die für eine Methanol-Dampf-Reformierungsreaktion mindestens erforderlich ist.

Hohe Temperaturen haben ferner nachteilhaft zur Folge, daß sich das Gleichgewicht bei der sogenannten Shift-Reaktion ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) in Richtung $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ verschiebt. Es handelt sich somit um eine parasitäre Reaktion, die zum Verlust von Wasserstoff führt. Kann die Temperatur abgesenkt werden, so verschiebt sich das Gleichgewicht bei der Shift-Reaktion in Richtung $\text{CO}_2 + \text{H}_2$. Es steht entsprechend mehr Wasserstoff zur Verfügung. Zugleich reduziert sich der Kohlenmonoxidanteil, wodurch Vergiftungserscheinungen vermindert werden. Eine Leistungssteigerung der Brennstoffzelle ist die Folge.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung sind die Metalle so gewählt und werden so abgeschieden, daß eine Sperrsicht nach Abscheidung der Metalle vorliegt. Insbesondere Palladium-Silber-haltige Legierungen werden abgeschieden, um eine Sperrsicht auf der Elektrolytmembran abzuscheiden. Im Vergleich zur Aufbringung einer Palladium-Silber-Schicht durch Sputtern entsteht bei der Abscheidung mittels eines Plasmas ein gleichmäßigerer Film. Ein gleichmäßigerer Film auf der Polymerelektrolytmembran hat zur Folge, daß die Sperrwirkung der Palladium-Silber-Schicht verbessert ist.

Eine Leistungssteigerung der Brennstoffzelle ist die Folge.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung einer PEM-Brennstoffzelle, bei der die Elektrolytmembran einer Plasmabehandlung unterzogen wird und auf die Elektrolytmembran beidseitig Elektroden aufgebracht werden.

5

2. Verfahren zur Herstellung einer PEM-Brennstoffzelle nach vorhergehendem Anspruch, bei dem das Plasma aus silizium- oder kohlenstoffhaltigen Gasen erzeugt wird.

10

3. Verfahren zur Herstellung einer PEM-Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem in das Plasma katalytisch aktive Metallionen eingespeist werden, so daß sich diese auf der Elektrolytmembran abscheiden.

15

4. Verfahren zur Herstellung einer PEM-Brennstoffzelle nach vorhergehendem Anspruch, bei dem Palladium und Silber in Form von Metallionen vorgesehen sind.

20

5. Verwendung einer PEM-Brennstoffzelle, die durch ein Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellt worden ist und die auf der Polymerelektrolytmembran abgeschiedene Metallcluster aufweist, zur internen Reformierung von Brennstoff.

25

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01M 8/10		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/52159
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Oktober 1999 (14.10.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/01056		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 1. April 1999 (01.04.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 15 209.4 4. April 1998 (04.04.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, D-52425 Jülich (DE).		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 13. Januar 2000 (13.01.00)	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): MEISSNER, Dieter [DE/DE]; Wendelinusstrasse 85, D-52428 Jülich (DE). MEUSINGER, Josefin [DE/DE]; In den Stemenäckern 2, D-65474 Bischofsheim (DE). HIESGEN, Renate [DE/DE]; Regina-Ullmann-Strasse 52, D-81927 München (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Personal und Recht – Patente (PR-PT), D-52425 Jülich (DE).			

(54) **Title:** PRODUCTION OF A POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELL WITH PLASMA PROCESSING(54) **Bezeichnung:** HERSTELLUNG EINER POLYMERELEKTROLYT-MEMBRAN-BRENNSTOFFZELLE MIT PLASMABEHANDLUNG(57) **Abstract**

The invention relates to a method for producing a PEM fuel cell, whereby an electrolyte membrane undergoes plasma processing and electrodes are placed on both sides of said membrane. Preferably, the plasma is produced from gases containing silicon or carbon. Plasma processing results in enhanced performance characteristics for said fuel cell. Fuel cells produced according to the inventive method can be used for internal reforming purposes.

(57) **Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer PEM-Brennstoffzelle, bei der die Elektrolytmembran einer Plasmabehandlung unterzogen wird und auf die Elektrolytmembran beidseitig Elektroden aufgebracht werden. Das Plasma wird vorzugsweise aus silizium- oder kohlenstoffhaltigen Gasen erzeugt. Die Plasmabehandlung bewirkt gesteigerte Leistungen der Brennstoffzelle. Verfahrensgemäß hergestellte PEM-Brennstoffzellen eignen sich zur Durchführung einer internen Reformierung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/01056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 13 292 C (SIEMENS AG) 22 August 1996 (1996-08-22) column 4, line 36 - line 44 column 4, line 27 - line 35 column 3, line 54 - line 64 ---	1-3
X	WO 97 23916 A (HOECHST AG ; CLAUSS JOACHIM (DE); BOENSEL HARALD (DE); DECKERS GREG) 3 July 1997 (1997-07-03) claims 16,33 page 10, last paragraph ---	1
X	WO 97 01194 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG ; LEDJEFF KONSTANTIN (DE); NOLTE ROLAND (D) 9 January 1997 (1997-01-09) claims 21,22 ---	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

29 October 1999

10/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 99/01056

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 372 896 A (BINDER MICHAEL ET AL) 13 December 1994 (1994-12-13) column 1, line 14 - line 22 column 2, line 11 - line 31; claim 1 ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 244 (E-0932), 24 May 1990 (1990-05-24) & JP 02 068861 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 8 March 1990 (1990-03-08) abstract -& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 6, 6 August 1990 (1990-08-06) Columbus, Ohio, US; abstract no. 43876, YANAGIHARA: "Liquid fuel cell" XP002120956 abstract ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 017 (E-154), 22 January 1983 (1983-01-22) & JP 57 174867 A (TORAY KK), 27 October 1982 (1982-10-27) abstract -& DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1982-05358J XP002120958 abstract -& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 98, no. 20, 16 May 1983 (1983-05-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 163975, HIROSE SHIYOUICHI: "Ion exchange membranes" XP002120957 abstract ---	1
A	ZYLKA D ET AL: "PLASMA-ETCHING OF NAFION AND DEPOSITION OF ELECTROCATALYSTS BY MOPECVD" BERICHTE DER BUNSEN-GESELLSCHAFT FUR PHYSIKALISCHE CHEMIE, vol. 95, no. 11, 1 November 1991 (1991-11-01), pages 1553-1558, XP000310555 ISSN: 0005-9021 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 10, 31 October 1996 (1996-10-31) & JP 08 148176 A (TOYOTA MOTOR CORP; TOYODA GOSEI CO LTD), 7 June 1996 (1996-06-07) abstract ---	1

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 99/01056

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 020 (E-1489), 13 January 1994 (1994-01-13) & JP 05 258756 A (HONDA MOTOR CO LTD), 8 October 1993 (1993-10-08) abstract -& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 6, 7 February 1994 (1994-02-07) Columbus, - Ohio, US; abstract no. 58555, KATO: "Surface treatment of electrolyte membranes for fuel cells" XP002120963 abstract ---- DE 196 46 487 A (KERNFORSCHUNGSSANLAGE JUELICH) 14 May 1998 (1998-05-14) column 3, line 3 - line 24; claims 1,2; figure 1 ---- DE 197 34 634 C (KERNFORSCHUNGSSANLAGE JUELICH) 7 January 1999 (1999-01-07) cited in the application ----	1
P,A		
P,A		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/DE 99/01056	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19513292 C	22-08-1996	AT 181460 T		15-07-1999
		CA 2217452 A		10-10-1996
		CN 1166237 A		26-11-1997
		WO 9631913 A		10-10-1996
		DE 59602251 D		22-07-1999
		EP 0819320 A		21-01-1998
		ES 2133948 T		16-09-1999
		JP 11503267 T		23-03-1999
WO 9723916 A	03-07-1997	DE 19548422 A		11-09-1997
WO 9701194 A	09-01-1997	DE 19624887 A		02-01-1997
US 5372896 A	13-12-1994	NONE		
JP 02068861 A	08-03-1990	NONE		
JP 57174867 A	27-10-1982	NONE		
JP 08148176 A	07-06-1996	NONE		
JP 05258756 A	08-10-1993	NONE		
DE 19646487 A	14-05-1998	WO 9821777 A		22-05-1998
		EP 0934606 A		11-08-1999
DE 19734634 C	07-01-1999	AU 9529898 A		01-03-1999
		WO 9908336 A		18-02-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01056

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 H01M8/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 13 292 C (SIEMENS AG) 22. August 1996 (1996-08-22) Spalte 4, Zeile 36 - Zeile 44 Spalte 4, Zeile 27 - Zeile 35 Spalte 3, Zeile 54 - Zeile 64 ---	1-3
X	WO 97 23916 A (HOECHST AG ; CLAUSS JOACHIM (DE); BOENSEL HARALD (DE); DECKERS GREG) 3. Juli 1997 (1997-07-03) Ansprüche 16,33 Seite 10, letzter Absatz ---	1
X	WO 97 01194 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG ; LEDJEFF KONSTANTIN (DE); NOLTE ROLAND (D) 9. Januar 1997 (1997-01-09) Ansprüche 21,22 ---	1
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29. Oktober 1999

10/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

D'hondt, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01056

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 372 896 A (BINDER MICHAEL ET AL) 13. Dezember 1994 (1994-12-13) Spalte 1, Zeile 14 - Zeile 22 Spalte 2, Zeile 11 - Zeile 31; Anspruch 1 ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 244 (E-0932), 24. Mai 1990 (1990-05-24) & JP 02 068861 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 8. März 1990 (1990-03-08) Zusammenfassung -& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 6, 6. August 1990 (1990-08-06) Columbus, Ohio, US; abstract no. 43876, YANAGIHARA: "Liquid fuel cell" XP002120956 Zusammenfassung ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 017 (E-154), 22. Januar 1983 (1983-01-22) & JP 57 174867 A (TORAY KK), 27. Oktober 1982 (1982-10-27) Zusammenfassung -& DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1982-05358J XP002120958 Zusammenfassung -& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 98, no. 20, 16. Mai 1983 (1983-05-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 163975, HIROSE SHIYOUICHI: "Ion exchange membranes" XP002120957 Zusammenfassung ---	1
A	ZYLKA D ET AL: "PLASMA-ETCHING OF NAFION AND DEPOSITION OF ELECTROCATALYSTS BY MOPECVD" BERICHTE DER BUNSEN-GESELLSCHAFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE, Bd. 95, Nr. 11, 1. November 1991 (1991-11-01), Seiten 1553-1558, XP000310555 ISSN: 0005-9021 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 10, 31. Oktober 1996 (1996-10-31) & JP 08 148176 A (TOYOTA MOTOR CORP; TOYODA GÖSEI CO LTD), 7. Juni 1996 (1996-06-07) Zusammenfassung ---	1

-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01056

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 020 (E-1489), 13. Januar 1994 (1994-01-13) & JP 05 258756 A (HONDA MOTOR CO LTD), 8. Oktober 1993 (1993-10-08) Zusammenfassung -& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 6, 7. Februar 1994 (1994-02-07) Columbus, Ohio, US; abstract no. 58555, KATO: "Surface treatment of electrolyte membranes for fuel cells" XP002120963 Zusammenfassung ----	1
P,A	DE 196 46 487 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 14. Mai 1998 (1998-05-14) Spalte 3, Zeile 3 - Zeile 24; Ansprüche 1,2; Abbildung 1 ----	
P,A	DE 197 34 634 C (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 7. Januar 1999 (1999-01-07) in der Anmeldung erwähnt ----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01056

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
DE 19513292 C	22-08-1996	AT	181460	T	15-07-1999
		CA	2217452	A	10-10-1996
		CN	1166237	A	26-11-1997
		WO	9631913	A	10-10-1996
		DE	59602251	D	22-07-1999
		EP	0819320	A	21-01-1998
		ES	2133948	T	16-09-1999
		JP	11503267	T	23-03-1999
WO 9723916 A	03-07-1997	DE	19548422	A	11-09-1997
WO 9701194 A	09-01-1997	DE	19624887	A	02-01-1997
US 5372896 A	13-12-1994	KEINE			
JP 02068861 A	08-03-1990	KEINE			
JP 57174867 A	27-10-1982	KEINE			
JP 08148176 A	07-06-1996	KEINE			
JP 05258756 A	08-10-1993	KEINE			
DE 19646487 A	14-05-1998	WO	9821777	A	22-05-1998
		EP	0934606	A	11-08-1999
DE 19734634 C	07-01-1999	AU	9529898	A	01-03-1999
		WO	9908336	A	18-02-1999